

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-150171**

(43)Date of publication of application : **30.05.2000**

---

(51)Int.Cl.

**H05B 33/22**

**H05B 33/10**

**H05B 33/14**

---

(21)Application number : **11-313849**

(71)Applicant : **EASTMAN KODAK CO**

(22)Date of filing : **04.11.1999**

(72)Inventor : **FUN RIAN-SUN**

---

(30)Priority

Priority number : **98 186538** Priority date : **05.11.1998** Priority country : **US**

---

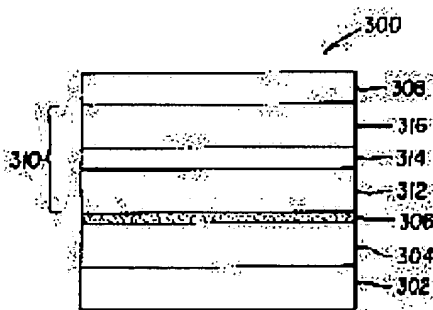
## (54) ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve hole injection properties of an organic EL element and to improve operational stability thereof, by depositing, on an anode, a polymer thin film prepared by a high-frequency (RF) plasma polymerization method of a gaseous fluorocarbon.

**SOLUTION:** An organic electroluminescence element 300 has a substrate 302 and an anode 304 disposed thereon. An organic luminescent structure 310 (including an organic hole carrying layer, an organic luminescent layer 314, and an organic electron carrying layer 316) is formed between the anode 304 and a cathode 308. A plasma polymer thin film 306 is inserted between the ITO anode 304 and the hole carrying layer 312. The polymer thin film 306 is prepared by plasma-polymerizing a gaseous fluorocarbon so that the ratio of fluorine to carbon becomes close to 2. The polymer thin film 306 completely covers the upper side of the underlying conductive layer and its low conductivity

does not adversely affect the performance of the element. The effective thicknesses range from 0.2 to 3 nm, preferably 0-4 to 1 nm. The hole carrying layer 312 contains hole-carrying aromatic tertiary amine.

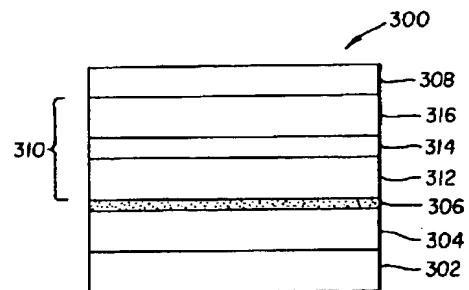


---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



【0007】一般に、高周波(RF)でのプラズマ重合によって調製された有機薄膜は、絶縁性を示し導電性の極めて低い誘電体となる。プラズマ重合されたテトラフルオロエチレンの場合、Vollman 及びPoll(H. YasudaのPlasma Polymerization 参照)は、 $10^{-17} \sim 10^{-18} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ の範囲にある直流導電率を報告している。Hetzler及びKay(H. YasudaのPlasma Polymerizat

ion 参照)は、 $10^{-3} \sim 10^1$  Hz で測定した交流導電率として  $10^{-11} \sim 10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  を報告している。しかしながら、非常に低い周波数では、導電率は直流値の水準である  $10^{-17} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  で安定し、このことは Vollman 及び Poll のデータとよく一致する。導電率が低いので、当該材料は一般には誘電体又は腐食防止用コーティングとして用いられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機 EL 素子において、正孔注入性を向上させ且つ動作安定性を改良することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、気体状フルオロカーボンの高周波 (RF) プラズマ重合法により調製されたポリマー薄膜をアノードの上に付着させた素子によって達成される。まったく意外なことに、本発明において、このようなポリマー薄膜をアノード上で使用した有機 EL 素子が、その低い導電率にもかかわらず、正孔注入性の向上及び素子動作安定性の改良を示すことが認められた。

【0010】

【発明の実施の形態】図面は当然概略的なものである。個々の層の厚さは非常に薄く、しかも各種要素間の厚さの差が極めて大きいので、一定の割合で図示することや都合のよい比率で拡大縮小することができないからである。本発明の有機エレクトロルミネセンス素子を説明する前に、従来の有機エレクトロルミネセンス素子の二つの構成について説明する。図1を参照する。有機エレクトロルミネセンス素子100は基板102を有し、その上にアノード104が配置されている。有機発光構造体110がアノード104とカソード108の間に形成されている。有機発光構造体110は、順に、有機正孔輸送層112、有機発光層114及び有機電子輸送層116を含む。アノード104とカソード108の間にカソードに対してアノードが電気的に正極となるように電位差を印加すると、カソードが電子を電子輸送層116に注入し、そして電子は電子輸送層116及び発光層114を横断する。同時に、アノード104から正孔が正孔輸送層112に注入される。正孔は層112を移動し、そして最終的に正孔輸送層112と発光層114との界面付近で電子と再結合する。移動している電子がその伝導帯から価電子帯に落ちて正孔を充填する時、エネルギーが光として放出され、これが光透過性アノード104及び基板102を通して観察者に向けて発せられる。

【0011】図2に、別の従来技術の有機エレクトロルミネセンス素子200を示す。ここでは、ITOアノード204と正孔輸送層212との間にCuPc層が挿入されている。有機発光構造体210、並びにその有機層212、214及び216は、図1の各要素110、112、114及び116に相当する。したがって、それ

らの構成及び機能についてさらに説明する必要はない。

【0012】図3に、本発明により形成された有機エレクトロルミネセンス素子300を例示する。ここでは、有機エレクトロルミネセンス素子300は基板302を有し、その上にアノード304が配置されている。アノード304とカソード308の間に有機発光構造体310が形成される。有機発光構造体310は、順に、有機正孔輸送層312、有機発光層314及び有機電子輸送層316を含む。この構造体は、図1及び図2の従来技術とは区別される。ここでは、ITOアノード304と正孔輸送層312の間にポリマー薄膜306が挿入されている。このポリマー薄膜は、気体状フルオロカーボンをRFプラズマ内でプラズマ重合することによって調製される。

【0013】基板302は、電気絶縁性であり且つ光透過性であっても不透明であってもよい。EL発光を基板を通して観察する場合には光透過性であることが望まれる。EL発光を上部電極を通して観察する場合には、基板の透過性は問題にはならないので、不透明な半導体やセラミックのウェハのような適当な任意の基板を使用することができる。もちろん、このような素子構成の場合には光透過性の上部電極を設けることが必要である。

【0014】アノード304は導電性且つ透過性の層で形成される。EL発光を基板を通して観察する場合にはアノード304の光透過性が望まれる。EL発光を上部電極を通して観察する用途の場合には、層304の透過性は問題にはならないので、仕事関数が4.1 eVよりも高い金属又は金属化合物のような適当な任意の材料を使用することができる。当該金属には金、イリジウム、モリブデン、パラジウム及び白金が含まれる。当該導電性且つ透過性の層は、金属の酸化物、窒化物(例、窒化ガリウム)、セレン化物(例、セレン化亜鉛)及び硫化物(例、硫化亜鉛)からなる群より選ぶことができる。好適な金属酸化物としてインジウム錫酸化物、アルミニウム又はインジウムをドーブした酸化亜鉛、酸化錫、マグネシウムインジウム酸化物、ニッケルタングステン酸化物及びカドミウム錫酸化物が挙げられる。

【0015】導電性アノード形成後、導電性アノード304の上にポリマー薄膜306を形成する。このポリマー薄膜が本発明の必須構成部分である。当該フルオロカーボンポリマーはテフロン(商標)のようなポリマーであって、実質的に炭素とフッ素から形成される。当該ポリマーは、水素及び/又は少量の窒素、酸素、等の不純物をも含有し得る。ポリマー薄膜の厚さは、下部の導電層の上を完全に被覆するように選定され、そしてその導電率の低さは素子性能に何ら悪影響を及ぼすことがない。当該厚さの有効な範囲は0.2 nm~3 nm、好ましくは0.4 nm~1 nmである。

【0016】上記導電層の表面を前もって処理することによりオーバーコートされるフルオロカーボン薄膜に対

10

20

30

40

50

する密着性を改良することができる。処理のタイプにはスパッタリング処理、コロナ処理、UV照射処理又は酸素プラズマ処理がある。フルオロカーボン薄膜は、反応器においてフッ素対炭素の比率を2に近づけて気体状フルオロカーボンをプラズマ重合することによって調製することができる。当該気体は、 $C_2F_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_2F_8$ 、 $C_2F_{10}$ 、 $C_2HF_5$ 、 $C_2F_4$ 、及び $C_2F_6$ からなる群より選ぶことができる。プラズマの発生は、反応器に適当なパワーレベルでRF入力信号を印加することによって行われる。ほとんどの場合、周波数を13.6MHzとすることが好ましい。

【0017】重合は20℃～80℃で実施する。実際の温度は、出力及び蒸着時間のような操作パラメーターに大きく依存する。得られたポリマー薄膜をさらに処理してその特性を改良又は変更することができる。例えば、ポリマー薄膜に、各種周囲条件下でアニール処理を施すこと、或いはイオン注入のような別の輻射線処理又は追加の酸素、窒素もしくは水素プラズマ処理を施すことができる。

【0018】以下、発光構造体の組成を、素子構造体300を参照しながら説明する。有機EL素子の正孔輸送層は少なくとも一種の正孔輸送性芳香族第三アミンを含む。当該芳香族第三アミンは、その少なくとも一つが芳香族環の員である炭素原子にのみ結合されている三価窒素原子を少なくとも一つ含有する化合物であると解される。態様の一つとして、当該芳香族第三アミンはアリールアミン、例えば、モノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン、又は高分子量アリールアミンであることができる。モノマー性トリアリールアミンの例がKlupfelらの米国特許第3,180,730号に記載されている。その他、ビニル基で置換された及び/又は少なくとも1個の活性水素含有基を含む適当なトリアリールアミンが、Brantleyらの米国特許第3,567,450号及び同第3,658,520号に記載されている。

【0019】有機EL素子の発光層は発光体又は蛍光体を含んでなり、この領域において電子-正孔対が再結合する結果としてエレクトロルミネセンスが発生する。最も単純な構成は、当該発光層が単一成分、すなわち蛍光効率の高い高純度材料からなる構成である。周知の材料は、優れた緑色のエレクトロルミネセンスを発生するトリス(8-キノリナト)アルミニウム(Alq)である。ルミネセンス層の好適な態様は、蛍光色素の又は二以上の成分をドーブしたホスト材料からなる多成分系材料を含むものである。この方法を採用すると、高効率EL素子を構築することができる。同時に、共通のホスト材料において発光波長の異なる複数の蛍光色素を使用することによって、EL素子の色調を整えることができる。このドーバントの概要については、Tangらの米国特許第4,769,292号に、ホスト材料としてAlq

を用いるEL素子に関してかなり詳細に記載されている。

【0020】本発明の有機EL素子の電子輸送層を形成するために使用する好適な材料は、金属キレート化オキシノイド化合物であって、オキシシ(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリンとも呼ばれる)自体のキレートを含む。このような化合物は、高レベルの性能を示すと同時に、薄膜の製作が容易である。

【0021】有機EL素子は、カルシウムやリチウムのような仕事関数が4.0eVよりも低い任意の金属で構築されたカソードを使用することができる。低仕事関数金属に高仕事関数金属を合金化することによりカソードを形成することもできる。Hungらの米国特許第5,677,572号に記載されているように、LiF/Alの二層構造を採用することにより電子注入性が向上する。

【0022】気体状フルオロカーボンのプラズマ重合法により調製された絶縁性ポリマーは、他のエレクトロルミネセンス素子における用途を有する可能性がある。潜在的用途の一つとして、このような薄膜をポリマー発光ダイオードに使用することができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の理解を深めるために実施例を提供する。

#### フルオロカーボンポリマーの調製

平行板反応器において $CHF_3$ を約46.7Pa(350mT)、200Wでプラズマ重合した。整合ネットワークを介して13.6MHzで入力用電力を反応器の二つの電極に印加した。インジウム錫酸化物を被覆したガラス基板の上に厚さ約30nmのフルオロカーボンポリマー薄膜が付着し、これをX線光電子分光法(XPS)で分析した。このポリマー薄膜からC-CF、CF、CF<sub>2</sub>、及びCF<sub>3</sub>に対応するピークがいくつか観察された。素子に使用するため、厚さ0.2nm～3nmの非常に薄いポリマー薄膜を使用した。

【0024】簡略化のため、材料及びそれから形成された層を以下のように略記する。

ITO: インジウム錫酸化物(アノード)

CuPc: 銅フタロシアニン(カソード緩衝層; 及びアノードの上に配置された正孔注入層)

NPB: 4,4'-ビス-(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(正孔輸送層)

Alq: トリス(8-キノリノラト-N1,08)-アルミニウム(電子輸送層; ここでは発光層と電子輸送層との複合機能を担う)

MgAg: 体積比率10:1のマグネシウム:銀(カソード)

#### 【0025】例1

従来技術の有機発光構造体を以下のように構築した。

a) ITO被覆ガラスの光透過性アノードを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気

で脱脂し、そして酸素プラズマで3分間処理した。

b) ITO層の上に常用の熱蒸着法で厚さ60nmのNPB正孔輸送層を蒸着した。

c) NPB層の上に常用の熱蒸着法で厚さ75nmのAlq電子輸送性発光層を蒸着した。

d) Alq層の上に二つのソース(MgとAg)からの共蒸発法で厚さ200nmのMgAg層を蒸着した。

#### 【0026】例2

従来技術の有機発光構造体を以下のように構築した。

a) ITO被覆ガラスの光透過性アノードを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気で脱脂し、そして酸素プラズマで3分間処理した。

b) ITO層の上に常用の熱蒸着法で厚さ15nmのCuPc層を蒸着した。

c) CuPc層の上に常用の熱蒸着法で厚さ60nmのNPB正孔輸送層を蒸着した。

d) NPB層の上に常用の熱蒸着法で厚さ75nmのAlq電子輸送性発光層を蒸着した。

e) Alq層の上に二つのソース(MgとAg)からの共蒸発法で厚さ200nmのMgAg層を蒸着した。

#### 【0027】例3

有機発光構造体を以下のように構築した。

a) ITO被覆ガラスの光透過性アノードを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気で脱脂し、そして酸素プラズマで3分間処理した。

b) ITO層の上に気体状CHF<sub>3</sub>を13.6MHzのプラズマにおいてプラズマ重合することにより厚さ30nmのポリマー薄膜を蒸着した。

c) ポリマー薄膜の上に常用の熱蒸着法で厚さ60nmのNPB正孔輸送層を蒸着した。

d) NPB層の上に常用の熱蒸着法で厚さ75nmのAlq電子輸送性発光層を蒸着した。

e) Alq層の上に二つのソース(MgとAg)からの共蒸発法で厚さ200nmのMgAg層を蒸着した。

#### 【0028】例4

本発明による有機発光構造体を以下のように構築した。

a) ITO被覆ガラスの光透過性アノードを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気で脱脂し、そして酸素プラズマで3分間処理した。

b) ITO層の上に気体状CHF<sub>3</sub>をRFプラズマにおいてプラズマ重合することにより厚さ0.5~1.0nmのポリマー薄膜を蒸着した。

c) ポリマー薄膜の上に常用の熱蒸着法で厚さ60nmのNPB正孔輸送層を蒸着した。

d) NPB層の上に常用の熱蒸着法で厚さ75nmのAlq電子輸送性発光層を蒸着した。

e) Alq層の上に二つのソース(MgとAg)からの共蒸発法で厚さ200nmのMgAg層を蒸着した。

#### 【0029】例5

ITO処理を除き例1と同様にして、本発明による有機

発光構造体を以下のように構築した。

a) ITO被覆ガラスの光透過性アノードを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、そしてトルエン蒸気で脱脂した。

b) ITOアノードの上に常用の熱蒸着法で厚さ60nmのNPB正孔輸送層を蒸着した。

c) NPB層の上に常用の熱蒸着法で厚さ75nmのAlq電子輸送性発光層を蒸着した。

d) Alq層の上に二つのソース(MgとAg)からの共蒸発法で厚さ200nmのMgAg層を蒸着した。

#### 【0030】例6

ITO処理を除き例4と同様にして、本発明による有機発光構造体を以下のように構築した。

a) ITO被覆ガラスの光透過性アノードを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、そしてトルエン蒸気で脱脂した。

b) ITO層の上に気体状CHF<sub>3</sub>を13.6MHzのプラズマにおいてプラズマ重合することにより厚さ0.5~1.0nmのポリマー薄膜を蒸着した。

c) ポリマー薄膜の上に常用の熱蒸着法で厚さ60nmのNPB正孔輸送層を蒸着した。

d) NPB層の上に常用の熱蒸着法で厚さ75nmのAlq電子輸送性発光層を蒸着した。

e) Alq層の上に二つのソース(MgとAg)からの共蒸発法で厚さ200nmのMgAg層を蒸着した。

【0031】各素子を、そのアノードとカソードの間に駆動電圧を印加することにより試験した。電流-駆動電圧の関係を測定して図4及び図5に示した。EL出力と駆動電圧の関係を測定して図6に示した。素子の動作安定性を測定して図7に示した。図4では、例3に記載した素子の電流密度を駆動電圧の関数としてプロットした。駆動電圧を20Vまで上昇させた場合でも、プロットには電流がまったく認められなかった。このため、気体状フルオロカーボンのRFプラズマにおけるプラズマ重合により得られたポリマー薄膜は、導電性の極めて低い絶縁性であるとの結論に達した。

【0032】図5では、例1、2及び4に記載した素子の電流密度を駆動電圧の関数としてプロットした。図面からわかるように、ITOアノードと正孔輸送層NPBとの間に厚さ0.5~1nmのプラズマポリマー薄膜を挟み込むと、例1及び例2の素子の場合よりも、素子のI-V曲線の立ち上がりが速く且つ駆動電圧が低くなる。図6では、例1、2及び4に記載した素子のEL出力を電流密度の関数としてプロットした。図面からわかるように、例4の素子から求められる量子効率例1の素子のものに匹敵する。

【0033】図7は、例1、4、5及び6の素子について測定した動作安定性をプロットしたものである。どの素子も20mA/cm<sup>2</sup>の一定電流で試験し、EL出力をモニターした。厚さ0.5~1nmのポリマー薄膜を

含む例4及び例6の素子は、例1及び例5の素子よりも優れた動作安定性を示した。その上、例5の素子についてはEL出力が0.2時間後に15%も低下し、動作安定性が非常に低いが、例6の素子の場合には100時間の動作後であってもEL出力はわずか1%しか低下しなかった。例1の素子のEL出力はその初期値の85%にまで低下したが、例4の素子ではそのような低下はほとんど検出できない。これらの結果は、ITO上のプラズマ重合フルオロカーボン超薄膜によって、顕著に素子安定性が改良され且つITO処理が軽減され得ることをい

【図面の簡単な説明】

【図1】発光構造体をITOアノードの上に蒸着した有機エレクトロルミネセンス素子（従来技術）の概略図である。

【図2】発光構造体をITOアノードの上に蒸着し、発光構造体とITOアノードの間にCuPc層を挟み込んだ有機エレクトロルミネセンス素子（従来技術）の概略図である。

【図3】発光構造体をITOアノードの上に蒸着し、発光構造体とITOアノードの間にフルオロカーボンポリマー薄膜を挟み込んだ有機エレクトロルミネセンス素子（本発明）の概略図である。

【図4】厚さ30nmのポリマー薄膜を使用した図3に記載の有機EL素子の電流-電圧の関係を示すグラフである。

【図5】厚さ0.5~1nmのポリマー薄膜を使用した図1、2及び3に記載の有機EL素子の電流-電圧の関係を示すグラフである。

【図6】厚さ0.5~1nmのポリマー薄膜を使用した図1、2及び3に記載の有機EL素子のEL出力-電流\*

\* の関係を示すグラフである。

【図7】厚さ0.5~1nmのポリマー薄膜を使用した図1、2及び3に記載の有機EL素子の動作時間を関数にしたEL出力を示すグラフである。素子の処理は、ITO処理を除いて図6の場合と同等である。

【符号の説明】

100…有機エレクトロルミネセンス素子

102…基板

104…アノード

108…カソード

110…有機発光構造体

112…正孔輸送層

114…発光層

116…電子輸送層

200…有機エレクトロルミネセンス素子

202…基板

204…アノード

206…CuPc層

208…カソード

210…有機発光構造体

212…正孔輸送層

214…発光層

216…電子輸送層

300…有機エレクトロルミネセンス素子

302…基板

304…アノード

306…プラズマポリマー薄膜

308…カソード

310…有機発光構造体

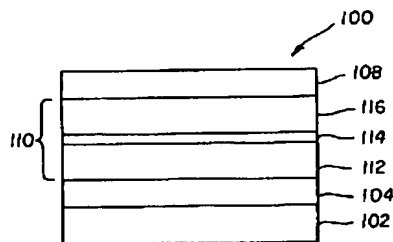
312…正孔輸送層

314…発光層

316…電子輸送層

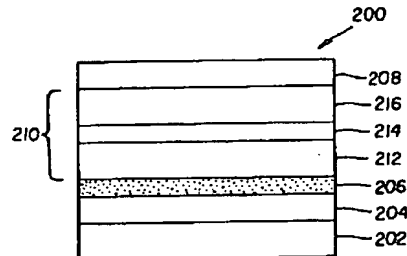
【図1】

図1



【図2】

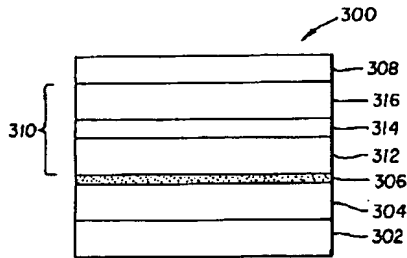
図2





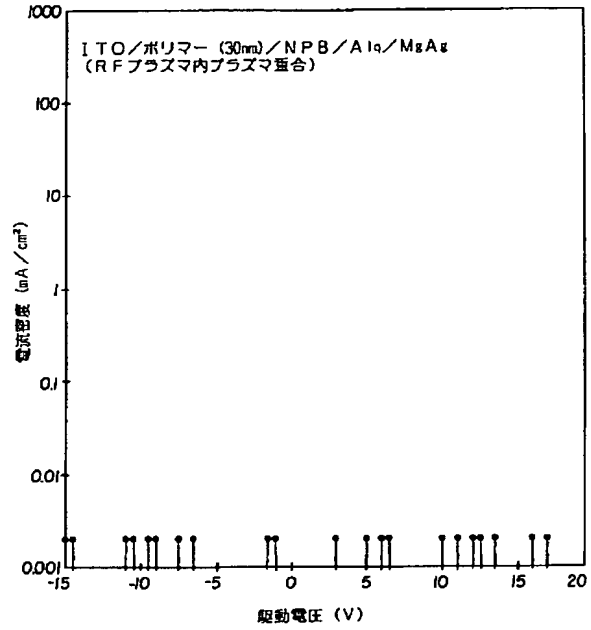
【図3】

図 3



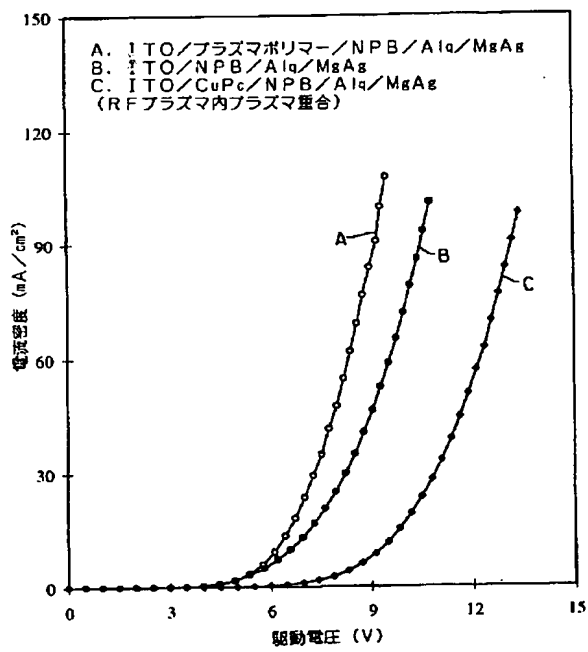
【図4】

図 4



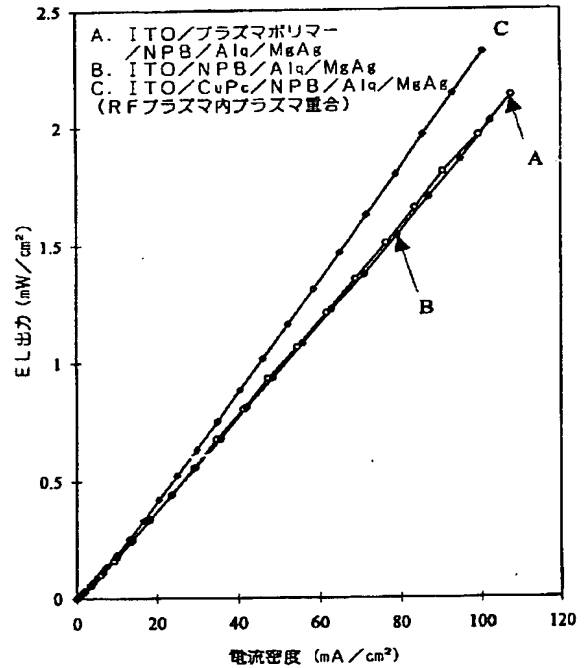
【図5】

図 5



【図6】

図 6



【図7】

